

## ОБ ОПЫТЕ МОДЕРНИЗАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ПРИБОРОВ СРМ-18 И СРМ-25

С.Г. Леухин, И.Ф. Мартынов  
ОАО "Златоустовский металлургический завод"

Леухин Сергей Геннадьевич – инженер-технолог рентгеновской группы химической лаборатории ОАО "Златоустовский металлургический завод".

Мартынов Иван Федотович – начальник СА и ПТО химической лаборатории ОАО "Златоустовский металлургический завод".

Описано разработанное в лаборатории завода новое математическое и программное обеспечение рентгеновских спектрометров СРМ-18 и СРМ-25, ориентированное на компьютеры типа IBM PC в программных модулях EXE. Приведены результаты эксплуатации рентгеновских приборов с новыми программами, и показано существенное улучшение аналитических характеристик методов анализа металлов.

В химической лаборатории ОАО "Златоустовский металлургический завод" (ЗМЗ) много лет эксплуатируются рентгеновские спектрометры СРМ-18 и СРМ-25. За последние 5-7 лет произошедшая компьютерная революция, а также моральный и физический износ используемых ПЭВМ поставили задачу их замены новыми компьютерами и новым программным обеспечением (ПО). В химической лаборатории ЗМЗ разработано новое математическое и программное обеспечение для этих приборов.

В математическом обеспечении (МО) изменили метод расчета коэффициентов стандартизации введением многоточечной калибровки временных изменений измеряемых интенсивностей. Для пояснения многоточечного метода расчета коэффициентов стандартизации введем следующие понятия:

- измеренной интенсивности аналитической линии образца  $I_{узм}$ ;
- номинальной интенсивности  $I_{ном}$  стандартного образца - значение первоначально измеренной интенсивности  $I_{узм}$  стандартного образца (СО), участвующего в стандартизации прибора;
- стандартизованной интенсивности  $I_{см}$  - расчетное значение, полученное математичес-

ким путем по формуле

$$I_{см} = \alpha \cdot I_{узм} + \beta, \quad (1)$$

где  $\alpha$  - коэффициент вращения,

$\beta$  - коэффициент смещения.

Целью стандартизации приборов является как можно ближе привести значение  $I_{см}$  к значению  $I_{ном}$  для образцов, по которым проводят стандартизацию прибора и тем самым "вернуть" прибор в изначальное состояние. Значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  вычисляют по результатам измерения одного или двух СО анализируемого материала. При одноточечной стандартизации (по результатам измерения одного СО) коэффициенты рассчитываются по формулам:

$$\alpha = \frac{I_{ном}}{I_{узм}}, \quad (2)$$

$$\beta = 0. \quad (3)$$

При двухточечной стандартизации прибора выбирается на определяемый элемент два СО с содержанием концентрации на нижней и верхней границах определяемого элемента: мы обозначим их как 1 образец на верхней границе диапазона и 2 – на нижней границе. При этом ко-

эффиценты определяются по формулам:

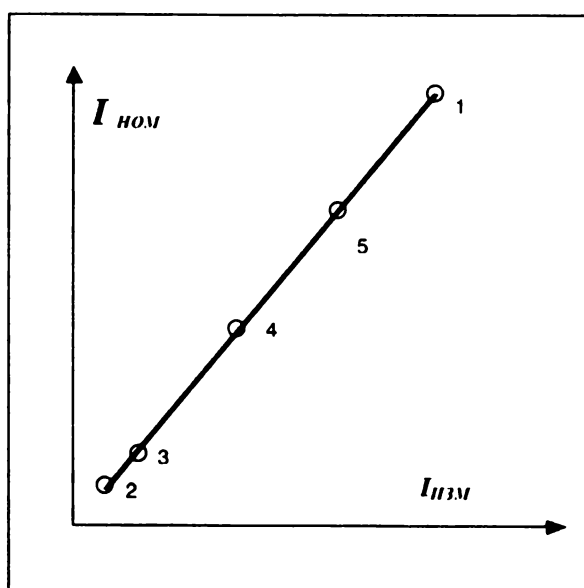
$$\alpha = \frac{(I_{ном.1} - I_{ном.2})}{(I_{изм.1} - I_{изм.2})}, \quad (4)$$

$$\beta = \frac{(I_{ном.2} \cdot I_{изм.1} - I_{ном.1} \cdot I_{изм.2})}{(I_{изм.1} - I_{изм.2})}. \quad (5)$$

Для стандартизации многоканального прибора обычно подбирают 5-8 стандартных образцов с целью охвата широкого диапазона концентраций анализируемых элементов. В электро- и мартеновских печах завода выплавляется широкий ассортимент марок стали: низко-, средне- и высоколегированные марки стали. Весь ассортимент марок сталей приходилось разбивать на несколько групп марок и для каждой проводить индивидуальную стандартизацию. Для того чтобы проводить единую стандартизацию для всех групп опробовали многоточечные методы расчета коэффициентов стандартизации в широком диапазоне концентраций. После выбора СО для верхней и нижней границ диапазона концентраций определяемого элемента в материале (образцы 1 и 2) подбирали СО для других определяемых элементов. Значение интенсивности определяемого элемента в них попадает в середину диапазона определения элемента подвергаемого стандартизации (образцы 3, 4, 5 - см. рисунок). При проведении номинальной стандартизации все образцы укладываются на график функции:

$$I_{ст} = I_{ном} = I_{изм}, \quad (6)$$

проходящий через начало координат (0,0).



Распределение СО при стандартизации определяемого элемента

При проведении стандартизации начало координат можно считать "дополнительным" образцом (назовем его 0-образцом). Расчет коэффициентов стандартизации методом МНК с учетом всех измеряемых образцов не дал положительных результатов. Ошибка определения  $I_{ст}$  образцов с малым содержанием сравнима с ошибкой определения  $I_{ст}$  образцов с высоким содержанием. Рассмотрим стандартизацию на примере молибдена в табл. 1. Интенсивность  $I_{изм}$  образца СОП 868 равна 209, интенсивность ГСО 124-4 – 35413. Расчет стандартного отклонения МНК дает результат  $\Delta I_{ст} = 56$ . При этом относительная ошибка вычисления  $I_{ст}$  составляет для СОП 868 ~30% и ГСО 124-4 ~0,16%. Результат такого расчета коэффициентов стандартизации приводит к увеличению ошибки воспроизведения результатов массовой доли для малых концентраций элемента. Эта и является основной причиной отказа расчета коэффициентов методом МНК. Для уменьшения ошибки воспроизведения в области низких концентраций, решим уравнение минимизации функции  $\psi$ :

$$\psi' = \sum_{i=1}^N (Y_i - (Y - Y_i))^2, \quad (7)$$

где произвели подстановку:

$Y = I_{ст}$  – искомое значение стандартизованной интенсивности;

$Y_i = I_{ном,i}$  – номинальное значение интенсивности  $i$ -го образца;

$X_i = I_{изм,i}$  – измеренное значение интенсивности  $i$ -го образца;

$N$  – число образцов, участвующих в стандартизации при расчете, не включая 0-образец, и число образцов + 1, участвующих в стандартизации при расчете, включая 0-образец.

В результате решения минимизации уравнения (7) формулы (4) и (5) принимают вид:

$$\alpha = \frac{N \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^2) - \sum_{i=1}^N (Y_i X_i) \sum_{i=1}^N X_i^2}{N \sum_{i=1}^N Y_i \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^3) - \sum_{i=1}^N Y_i^2 \sum_{i=1}^N Y_i^2}, \quad (8)$$

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i X_i) \sum_{i=1}^N X_i^3 - \sum_{i=1}^N X_i^2 \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^2)}{N \sum_{i=1}^N Y_i \sum_{i=1}^N (Y_i X_i^3) - \sum_{i=1}^N Y_i^2 \sum_{i=1}^N Y_i^2}. \quad (9)$$

Суммирование проводится по всем стандартным образцам, участвующим в стандартизации прибора для всех измеряемых элементов. Коэффициент корреляции зависимости  $I_{ном}$  от  $I_{изм}$  и рас-

считывается по стандартной формуле

$$R = \frac{N \sum_{i=1}^N (Y_i X_i) - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N Y_i}{\sqrt{\left( N \sum_{i=1}^N X_i^2 - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N X_i \right) \left( N \sum_{i=1}^N Y_i^2 - \sum_{i=1}^N Y_i \sum_{i=1}^N Y_i \right)}}. \quad (10)$$

Минимальное значение коэффициента корреляции мы ограничили значением 0,98. Меньшие значения  $R$  наблюдались при смене рентгеновской трубки в случае высокого фона излучения  $K_{\alpha}$  меди и для образцов с высоким содержанием никеля. Это устраняется подбором рентгеновской трубки с малым фоном меди в спектре. В большинстве случаев замена рентгеновских трубок не требует проведения повторных градуировок прибора и предложенные методы стандартизации приборов позволяют работать на ранее установленных градуировках. Неадекватная корреляция стандартных образцов возможна также при неправильной регулировке дискриминаторов каналов и других аппаратных неисправностях, включая путаницу образцов при измерении.

Предложенные методы расчета коэффициентов стандартизации рентгеновских квантометров CPM-18 и CPM-25 реализованы в модифици-

рованном ПО. Метод с 0-образцом дает лучшие результаты стандартизации прибора практически для всех элементов. Теперь, когда для проведения стандартизации прибора уже необходимо измерение всех стандартных образцов (в прошлом, если не было необходимости выдачи какого-либо элемента, то и измерения стандартных образцов по ним не проводили), вводится понятие продукта анализа. Продукт анализа - объединение материалов, для которых комплект образцов для стандартизации прибора един. В разработанном ПО продуктами являлись сталь, шлак, ферросплавы. В табл. без номера показан диапазон массовых долей продукта (сталь) и результаты расчета коэффициентов стандартизации, рассчитанных методом МНК и новым методом, назовем его нелинейным МНК (НМНК), с учетом 0-образца. Участие 0-образца уменьшает численное значение  $\beta$ , а значение  $\alpha$  практически не меняется. Использование большего числа образцов для расчета коэффициентов стандартизации улучшает воспроизводимость анализа в широких пределах концентрации определяемых элементов.

Результаты расчета коэффициентов стандартизации методом МНК и новым методом с учетом 0-образца для спектрометра CPM-18 при анализе стали

Образцы	Данные	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	W
ГСО 124-4	$I_{НОМ}$	1208	2471	226216	32631	2014	35413	5737
	$I_{УЗМ}$	997	2278	200758	27127	1654	21676	4540
	C, %	0,3	1,3	57,7	18,3	0,1	11,1	5,3
СОП 868	$I_{НОМ}$	1578	2180	32333	60998	882	209	87
	$I_{УЗМ}$	1282	1795	28129	51431	737	147	110
	C, %	0,3	1,3	13,2	24,6			
ГСО ЛРГ7	$I_{НОМ}$	48412	1513	6820	39876	1156	998	276
	$I_{УЗМ}$	41168	1399	5973	33182	959	597	251
	C, %	15,8	0,7	3	14,5	0,4	0,2	0,2
ГСО ЛРГ10	$I_{НОМ}$	1887	1308	1070	10332	1140	19124	8161
	$I_{УЗМ}$	1614	1231	957	8112	939	11627	6377
	C, %	0,5	0,5	0,4	4	0,2	5,4	6,4
ГСО 1ФМ31	$I_{НОМ}$	1089	602	11357	3014	4498	4175	80
	$I_{УЗМ}$	997	567	9912	2145	3660	2498	99
	C, %	0,3	0,2	4,9	0,9	1,4	1,1	
Рассчитанные коэффициенты МНК	$\alpha$	1,176	1,127	1,126	1,182	1,232	1,635	1,281
	$\beta$	2,28	-19,6	173	433	-16,7	28,8	-39,4
	$\Delta_{I_{УЗМ}}$	47,0	84,9	238	259	9,3	56,0	27,0
Рассчитанные коэффициенты НМНК с 0-обр-м	$\alpha$	1,176	1,116	1,127	1,19	1,227	1,635	1,276
	$\beta$	0,4	-0,2	14	22,2	-1,2	4,3	-1,6
	$R$	1	0,995	1	0,999	1	1	1

Однако для более точного определения концентрации элементов значительного числа марок анализ в продукте проводится по нескольким аналитическим программам, представляю-

щим собой набор градуировочных коэффициентов регрессии для каждого определяемого элемента с учетом состояния фильтров на определяемых каналах.

В результате расширения диапазона определяемых концентраций для продукта претерпело изменение и уравнение градуировки, в составе которого появился нелинейный член эффекта вращения влияющего элемента:

$$C_k = A_{ok} + \sum_{i=1}^N (X_{li} I_i) + I_k \sum_{i=1}^N (A_{2i} I_i) + \sum_{i=1}^N (X_{3i} I_i^2) + I_k \sum_{i=1}^N (A_{4i} I_i^2) + \Delta_{\text{неизм.эл.}}, \quad (11)$$

где  $A$  - калибровочные коэффициенты регрессии;  
 $I_i$  - интенсивности влияющих элементов с учетом стандартизации;

$I_k$  - интенсивности определяемого элемента с учетом стандартизации;

$\Delta_{\text{неизм.эл.}}$  - поправка на неизмеряемый элемент;

$N$  - число измеряемых элементов.

Уравнение вычисления поправки на неизмеряемый элемент было взято на подобие уравнения (11):

$$\Delta_{\text{неизм.эл.}} = B_1 C_{\text{неизм.эл.}} + I_k B_4 C_{\text{неизм.эл.}} + B_3 C_{\text{неизм.эл.}}^2 + I_k B_4 C_{\text{неизм.эл.}}^2, \quad (12)$$

где  $B$  - калибровочные коэффициенты регрессии;

$C_{\text{неизм.эл.}}$  - концентрация неизмеряемого элемента.

В новом МО приборов СРМ-18 и СРМ-25 ввели возможность учета эффекта разбавления основы, применяя пересчет интенсивности определяемого элемента в относительную путем отношения ее к интенсивности элемента основы анализируемого материала (12).

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_{\text{опр.эл.}}}{I_{\text{эл.основы}}} \quad (13)$$

где  $I_{\text{отн}}$  - относительная интенсивность определяемого элемента;

$I_{\text{опр.эл.}}$  - интенсивность определяемого элемента с учетом стандартизации;

$I_{\text{эл.основы}}$  - интенсивность элемента основы с учетом стандартизации.

Замечено улучшение градуировочных характеристик для некоторых определяемых элементов.

Большинство исследованных ПО рентгеновских приборов используют регрессионный метод обработки данных. Однако применение регрессионного анализа накладывает свои статистические методы ограничений. Во-первых,

регрессионный анализ данных проводится различными предложенными моделями, с обязательной проверкой на адекватность модели сравнением коэффициентов Фишера. Во-вторых, вычисленные коэффициенты регрессии обязательно проверяются на их значимость по К - критерию. Ни того, ни другого в старом ПО не было, кроме того, регрессия проводилась по данным не более 50 образцов и не было возможности выбора математической модели по статистическим критериям. Увеличение количества искомых коэффициентов требует увеличения числа образцов для проведения регрессии (стало 250 с общим объемом памяти компьютера IBM). Рассмотрим проведение регрессии с помощью разработанного ПО. Для определения концентрации хрома в сталях марок типа X13, X17, X17H2, Эп 474, Эп 811, X25T, X23Ю5T, X15Ю5T, X28 было измерено 75 ГСО, СОП и производственных образцов. Диапазон концентрации текущего технологического контроля в металле находился в пределах от 0,20 до 33,0% с учетом метода выплавки стали. Диапазон определения массовой доли хрома полностью представлен измеренными образцами. Рассмотрим четыре регрессионных модели определения массовой доли хрома, используя квадратичную зависимость абсолютной и относительной интенсивностей хрома, с учетом влияния основы (Fe) и без учета. Искомые коэффициенты регрессии удаляем из модели при К-критерии менее 2/3 коэффициента Стьюдента и до максимального значения коэффициента Фишера (адекватности модели).

**1-я модель:** Значения коэффициентов регрессии для хрома с относительной интенсивностью без учета влияния основы (Fe)

Коэффициент	Значение	К-критерий
$A_{Al}^1$	-7,00E-05	9,608
$A_{Si}^1$	-1,31E-04	3,107
$A_{Ti}^1$	-2,47E-05	1,829
$A_{Cr}^0$	2,03E-01	2,825
$A_{Mn}^1$	-6,22E-05	3,103
$A_{Ni}^1$	-1,69E-05	1,744
$A_{Cu}^1$	5,04E-05	2,178
$A_{W}^1$	3,45E-04	5,543
$A_{Cr}^1$	5,70E+01	134,845
$A_{Cr}^2$	-2,19E+01	45,184
Коэффициент Фишера (74,54)	20530	
Коэффициент Стьюдента	2,007	
СКО	0,13	

**2-я модель:** Значения коэффициентов регрессии для хрома с относительной интенсивностью с учетом влияния основы (Fe)

Коэффициент	Значение	К-критерий
$A_{Al}^1$	-7,41E-05	9,853
$A_{Si}^1$	-8,90E-05	2,024
$A_{Ti}^1$	-3,14E-05	2,359
$A_{Cr}^0$	5,04E-00	2,590
$A_{Mn}^1$	-5,03E-05	2,605
$A_{Ni}^1$	-4,08E-05	2,495
$A_{Fe}^1$	-2,16E-05	2,489
$A_W^1$	1,99E-04	2,050
$A_{Cr}^1$	5,07E+01	19,700
$A_{Cr}^2$	-1,81E+01	11,208
Коэффициент Фишера (74,54)	21233	
Коэффициент Стьюдента	2,007	
СКО	0,13	

**3-я модель:** Значения коэффициентов регрессии для хрома с абсолютной интенсивностью с учетом влияния (Fe)

Коэффициент	Значение	К-критерий
$A_{Al}^1$	-2,75E-05	4,270
$A_{Fe}^1$	-8,05E-05	13,691
$A_{Ti}^1$	2,18E-05	2,100
$A_{Cr}^0$	1,81E+01	13,531
$A_{Ni}^1$	-3,93E-05	4,526
$A_{Cu}^1$	7,89E-05	3,405
$A_{Cr}^1$	1,09E-04	9,612
$A_{Cr}^2$	2,09E-09	52,179
Коэффициент Фишера (74,54)	30948	
Коэффициент Стьюдента	2,005	
СКО	0,11	

**4-я модель:** Значения коэффициентов регрессии для хрома с абсолютной интенсивностью без учета влияния основы (Fe)

Коэффициент	Значение	К-критерий
$A_{Al}^1$	2,51E-05	3,973
$A_{Mo}^1$	8,08E-04	6,963
$A_{Ti}^1$	7,55E-05	7,091
$A_{Cr}^0$	-3,13E-01	4,481
$A_{Cu}^1$	1,68E-04	7,829
$A_{Ni}^1$	-2,95E-05	2,526
$A_W^1$	4,46E-04	8,892
$A_{Cr}^1$	2,53E-04	73,509
$A_{Cr}^2$	1,90E-09	48,052
Коэффициент Фишера (74,54)	25646	
Коэффициент Стьюдента	2,006	
СКО	0,12	

Как видно из вышеприведенных данных, в зависимости от модели, изменяются коэффициент Фишера, показывающий адекватность модели, среднеквадратичное отклонение (СКО) и распределение К-критериев коэффициентов регрессии. Учитывая все эти статистические параметры моделей, можно остановиться на 1-й или 4-й модели в качестве искомой, из-за высоких значений К-критерия у  $A_{Cr}^1$  и  $A_{Cr}^2$ , хотя коэффициент Фишера и значение СКО имеет худшие показатели. При 1-й модели значения К-критерия у  $A_{Cr}^1$  и  $A_{Cr}^2$  выше, чем для 4-й модели благодаря учету эффекта разбавления основы. Т.о., технолог-аналитик может грамотно выбрать различные математические модели регрессии для повышения точности анализа.

В итоге новое математическое и программное обеспечение на рентгеновских спектрометрах СРМ-18 и СРМ-25 позволило:

- 1) использовать старые градуировочные характеристики при смене рентгеновских трубок;
- 2) увеличивать диапазон определяемых концентраций путем использования единой стандартизации при нескольких аналитических программах;
- 3) учитывать нелинейное влияние мешающих элементов и эффект разбавления основы материала;
- 4) увеличить число образцов, участвующих при проведении множественной нелинейной регрессии до 250;
- 5) грамотно выбрать математическую модель регрессии по статистическим параметрам.

Все программное обеспечение выполнено на компьютерах типа IBM PC в программных модулях EXE в отдельном каталоге под управлением MSDOS. Имена подкаталогов являются именами анализируемых продуктов. ПО работает с последовательными портами COM1 или COM2 и через интерфейс управляет всей процедурой анализа продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рентгенофлуоресцентный анализ (к применению в заводских лабораториях). Под ред. Х. Эрхардта. М.: Металлургия, 1985.
2. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия 1982.